

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 07-120925

(43)Date of publication of application : 12.05.1995

(51)Int.CI.

G03F	7/039
G02B	1/04
G02B	5/20
G03F	7/004
G03F	7/004

(21)Application number : 05-264818

(71)Applicant : TOSOH CORP

(22)Date of filing : 22.10.1993

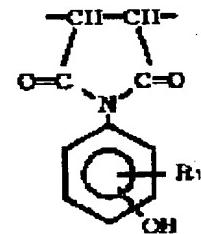
(72)Inventor : MURANAKA KAZUAKI  
TSUTSUMI YOSHITAKA  
KAMIMURA TERUHISA  
HASEGAWA MASAZUMI

## (54) PHOTOSENSITIVE MATERIAL FOR FORMING MICROLENS

### (57)Abstract:

PURPOSE: To provide a microcondenser lens material used at the time of producing a solid-state image pickup element or a liq. crystal display device.

CONSTITUTION: This photosensitive material for forming microlens consists of a polymer contg. structural units represented by the general formula as an alkali-soluble resin, 1,2-naphthoquinonediazidosulfonic ester as a photo-sensitive agent, a heat curing agent and a solvent. In the formula, R1 is H, a halogen, 1-6C alkyl or 1-6C alkoxy.



### LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision]

[of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C) 1998,2003 Japan Patent Office

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平7-120925

(43)公開日 平成7年(1995)5月12日

(51)Int.Cl. <sup>6</sup>	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
G 03 F 7/039	5 0 1			
G 02 B 1/04 5/20		7724-2K 1 0 1		
G 03 F 7/004	5 0 3 5 2 1	8507-2K		

審査請求 未請求 請求項の数4 OL (全8頁)

(21)出願番号 特願平5-264818

(22)出願日 平成5年(1993)10月22日

(71)出願人 000003300

東ソ一株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 村中 和昭

山口県新南陽市福川1丁目6番13号

(72)発明者 堤 義高

山口県下松市東陽5丁目14番11号

(72)発明者 上村 輝久

山口県防府市千日2丁目16番41-11号

(72)発明者 長谷川 正穂

山口県新南陽市政所1丁目17番11-3号

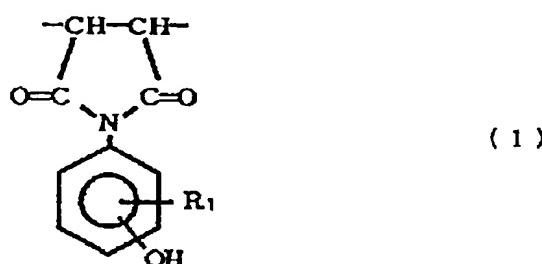
(54)【発明の名称】マイクロレンズ形成用感光材料

(57)【要約】 (修正有)

【目的】 固体撮像素子、液晶表示素子の製造時に用いられるマイクロ集光レンズ材料を提供する。

【構成】 アルカリ可溶性樹脂として一般式(1)に示

される構造単位を含有する重合体、感光剤として1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル、熱硬化剤及び溶媒からなるマイクロレンズ形成用感光材料。

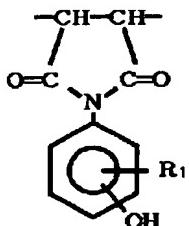


[式中、R<sub>1</sub>は水素、ハロゲン、炭素数1~6までのアルキル基又は炭素数1~6までのアルコキシ基を示す。]

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 アルカリ可溶性樹脂、感光剤、熱硬化剤及び溶媒からなるマイクロレンズ形成用感光材料において、該アルカリ可溶性樹脂が下記一般式(1)に示される構造単位を含有する重合体からなることを特徴とするマイクロレンズ形成用感光材料。

## 【化1】

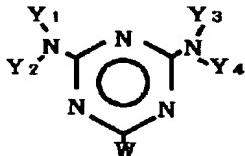


(1)

[式中、R<sub>1</sub>は水素、ハロゲン、炭素数1～6までのアルキル基又は炭素数1～6までのアルコキシ基を示す。]

【請求項2】 热硬化剤が下記一般式(2)に示される構造単位からなるメチロールメラミン系化合物及び／又はエポキシ系化合物であることを特徴とする請求項1に記載のマイクロレンズ形成用感光材料。

## 【化2】



(2)

[式中、Wは-N(Y<sub>5</sub>)Y<sub>6</sub> {Y<sub>5</sub>及びY<sub>6</sub>はそれぞれ水素又は-CH<sub>2</sub>OZ (Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。)を示す。}又はフェニル基を示し、Y<sub>1</sub>ないしY<sub>4</sub>はそれぞれ水素又は-CH<sub>2</sub>OZ (Zは水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。)を示す。]

【請求項3】 請求項1に記載のマイクロレンズ形成用感光材料に、さらに、硬化助剤を含んでなることを特徴とするマイクロレンズ形成用感光材料。

【請求項4】 硬化助剤が潜在性熱酸発生剤、多価カルボン酸、多価カルボン酸無水物又はイミダゾール化合物から選ばれた少なくとも1種からなることを特徴とする請求項3に記載のマイクロレンズ形成用感光材料。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、カラー固体撮像素子、カラー液晶表示素子等のカラーフィルター上に形成されるマイクロ集光レンズ材料として使用可能な感光材料に関するものである。

## 【0002】

【従来の技術】 近年、撮像素子を使用したカラービデオカメラの普及に伴い高画質撮像素子の需要が高まりつつあり、その要求に答えるため、マイクロ集光レンズを素

子の上に搭載する方法が取られている。マイクロ集光レンズは、通常、撮像素子上に形成されるカラーフィルタ一層、中間膜、保護膜等の最上部に作製されており、このレンズを搭載すると、特開平1-91103号、特開平1-246505号、特開平1-257901号、特開平1-263601号等に示されているように、素子の感度が向上する、素子の出力信号の折り返し歪が減少する等の効果があり、マイクロ集光レンズの搭載はカラーワイド撮像素子の必須条件になっている。

【0003】 マイクロ集光レンズを形成する方法は種々あるが、例えば、特開平1-246505号、特開平3-223702号には、透明な感光性樹脂を表面保護膜上に塗布し、フォトダイオードに対応する部分に樹脂層が残るように露光、現像した後、パターンを熱処理することによってマイクロレンズを形成する方法が開示されている。

【0004】 ところで、撮像素子の高性能化は日進月歩で変化しており、マイクロ集光レンズに要求される特性も日々に厳しくなっている。レンズ形成用材料に求められる特性は、大きい屈折率、可視光域での高い透明性、パターン変形後の耐熱性、耐溶剤性、耐光性に優れていることに加えて、レンズ形成能に優れ、かつ高感度、高解像度なレジスト機能を有していることがあげられる。

【0005】 昨今のフォトダイオードの微細化に伴い、特に集光率の優れた形状のマイクロレンズが求められている。材料の面からは屈折率が高く可視光領域での透明性に優れた樹脂、機能面からは、バーニング後、熱処理してマイクロレンズを形成する方法において、パターンの寸法が加熱の前後で変化せず半球に近い曲率を有した形状のレンズが求められている。

【0006】 例えば、半導体集積回路の製造に用いられる、ノボラック樹脂を用いたポジ型フォトレジストをマイクロレンズ材料として使用する場合のレンズ形成方法は、塗布、プリベーク、露光、現像、熱処理と一連の操作により作成できる。しかしながら、このレンズでは実用的な使用は不可能である。その理由は、レンズ形成後の後工程で加えられる熱によりマイクロレンズが流れたり、透明性が極端に低下したりして、素子の感度が低下するからである。また、耐光性も良くないため、長時間使用しているうちに透明性が低下するといった問題もある。

【0007】 そこで、この問題を解決するために、特開平3-223702号、特開平4-352101号、特開平5-158232号には、アルカリ可溶性樹脂に感光剤と熱硬化剤を添加し耐熱性、耐溶剤性を向上させる手法が提案されている。

## 【0008】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、これらに提案されているアルカリ可溶性樹脂はカルボン酸含有樹脂や部分水添されたノボラック樹脂、ビニルフェノ-

ルとの共重合樹脂であり、カルボン酸含有樹脂を用いた場合には耐溶剤性に劣り、該ノボラック樹脂や該ビニルフェノール樹脂を用いた場合には可視光領域での透明性でまだ問題点が残っている。具体的に説明すると、カルボン酸含有樹脂を用いた場合には耐溶剤性を向上させるため熱硬化剤の增量や熱硬化触媒の添加が必要となり、その結果としてマイクロレンズを形成可能な温度領域が狭くなったり、形成されたマイクロレンズの形状が不適になったりする問題点がある。また、該ノボラック樹脂や該ビニルフェノール樹脂等を用いた場合にはマイクロレンズ形成後の耐溶剤性は問題ないが、マイクロレンズ形成後の加熱工程により可視光領域での透明性が低下するというフェノール基由来の現象は完全には解消できない。さらに、フェノール基の含有量を減少させる方法は現像不良、解像不足等などが生じ易いとの問題点がある。

【0009】また、本発明における一般式(1)に示される構造単位を含有する重合体は、レジストとして検討されているが(特開平4-153656号)、これらは一般的のネガ型レジストやポジ型レジストであり、必要な特性を有したレンズを形成することはできない。その理由は、ネガ型レジストの場合は、露光により架橋反応が起こるために得られた矩形のパターンをレンズ形状に変形することが困難となるためであり、また、ポジ型レジストの場合は、レンズ形成は可能であるが、得られたレンズは耐熱性や耐溶剤性に劣るためである。さらに、該重合体について、その耐熱性付与方法、可視光域での透明性、加熱後の透明性変化に与える影響及び形成後のレンズ形状等に関する開示はない。

【0010】本発明は、上記した問題点に鑑みてなされたものであり、その目的は、マイクロレンズの屈折率が高く、可視光領域での透明性や耐溶剤性に優れ、パターンの寸法が加熱の前後で変化せず半球に近い曲率を有した形状を満足するための感光材料を提供することにある。

#### 【0011】

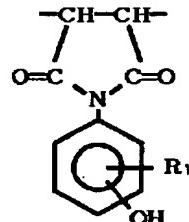
【課題を解決するための手段】本発明者らは、このような背景をもとに銳意研究を重ねた結果、アルカリ可溶性樹脂として一般式(1)に示される構造単位を含有する重合体を用い、かつナフトキノンジアジド系感光剤及びレンズ形成後、耐熱性、耐溶剤性を付与させるような熱硬化剤から構成される感光材料が上述の課題を解決できることを見出し本発明を完成するに至ったものである。すなわち、本発明の特徴は、アルカリ可溶性樹脂に一般式(1)で表わされるN-(ヒドロキシフェニル)マレイミドを構造単位として含有する重合体を用いることと、感光剤、熱硬化剤及び溶媒から構成される組み合わせである。

【0012】以下、本発明についてさらに詳細に説明する。

【0013】本発明におけるアルカリ可溶性樹脂は、下記一般式(1)に示される構造単位を含有する重合体である。

#### 【0014】

#### 【化3】



(1)

【0015】[式中、R<sub>1</sub>は水素、ハロゲン、炭素数1～6までのアルキル基又は炭素数1～6までのアルコキシ基を示す。]

上記一般式(1)に示される構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂は、溶媒に可溶であり、皮膜形成能を有し、メチロールメラミン系及びエポキシ系化合物との反応性に優れているため加熱による熱フローと熱硬化のバランスが良く理想に近い曲率を有したレンズが得られ、また、硬化が十分なため、耐溶剤性でも優れた特性を示す。さらに、空気中において200℃で1時間の加速加熱テストを行っても、可視光領域での透明性はほとんど変化しない。

【0016】本発明のアルカリ可溶性樹脂は常法に従つてラジカル重合が可能であり、溶液重合の場合などは、ラジカル発生剤の濃度、溶媒中のモノマー濃度、溶媒の種類等によって分子量の調節が可能である。本発明において要求される分子量は重量平均1000～10万g/mol、より好ましくは重量平均4000～30000g/molの範囲である。

【0017】また、本発明のアルカリ可溶性樹脂のアルカリに対する溶解性の調節及び/又は加熱時の樹脂の流動性の因子となる樹脂のT<sub>g</sub>を調節する目的で、本発明の单量体と任意の单量体との共重合を行うことも可能である。ここで用いられる共重合成分としては、一般式

(1)の長所を最大限發揮させる单量体であれば特に限定するものではなく、例えば、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸プロピル、アクリル酸ブチル等のアクリル酸エステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸ヒドロキシエチル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸エステル、アクリルアミド、メタクリルアミド等の酸アミド類、アクリロニトリル、スチレン、ヒドロキシスチレン等があげられる。アクリル酸エステル及びメタクリル酸エステル類、スチレン等の共重合は上述の耐熱性、耐溶剤性及びレンズ形状時の熱フローと熱硬化のバランスの点において優れており特に好ましい。なかでも、スチレンとの共重合は、レンズ形状時の熱フローと熱硬化のバランスが最適であり、現像時の露光部と未露光部の溶解性の差が大き

くとれ、屈折率が大きく、レンズ形性能、耐光性に優れており、さらに、加熱による透明性の変化も極めて小さく、レンズ形成用樹脂としては最も最適である。この時の共重合比は、現像液のアルカリに対して可溶であれば特に限定するものではないが、一般式(1)に示される構造単位を $20\text{ mol}\%$ 以上、好ましくは $30\text{ mol}\%$ 以上含有されていれば特性上問題はない。共重合樹脂の分子量は重量平均 $1000\sim10\text{万g/mol}$ 、より好ましくは重量平均 $4000\sim3000\text{g/mol}$ の範囲である。

【0018】本発明における感光剤としては、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルであり、これはアルカリ現像液に対して、未露光部では溶解阻止、露光部では溶解促進効果を付与するためである。

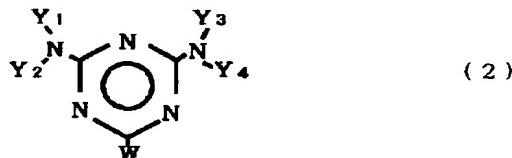
【0019】1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルのエステル成分としては特性を維持できるものであれば特に限定するものではないが、例えば、2, 4-ジヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノン、2, 3, 4, 4'-テトラヒドロキシベンゾフェノン、2, 2', 3, 4, 4'-ペンタヒドロキシベンゾフェノン、フェノール、1, 3-ジヒドロキシベンゼン、1, 3, 5-トリヒドロキシベンゼン、没食子酸メチル、没食子酸エチル、没食子酸フェニル等があげられる。1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルを感光剤として用い、本発明のアルカリ可溶性樹脂と混合することによって、アルカリ現像液に膨潤しない高解像度のレジストが実現できる。

【0020】本発明においては、熱硬化剤は耐熱性、耐溶剤性を付与するために必須で、特にレンズ形成と同時に熱硬化を行うことができる熱硬化剤は工程上非常に有利になる。

【0021】本発明に用いられる熱硬化剤は上述の特性を満足するものであれば、特に限定するものではなく、例えば、メチロールメラミン系化合物、エポキシ系化合物、フェノール系化合物、アゾ系化合物、イソシアネート系化合物、多官能不飽和化合物等があげられる。なお、その特性が極めて優れているのは下記一般式(2)に示されるメチロールメラミン系化合物又はエポキシ系化合物である。

【0022】

【化4】



【0023】[式中、Wは $-\text{NY}_5\text{Y}_6$  ( $\text{Y}_5$ 及び $\text{Y}_6$ はそれぞれ水素又は $-\text{CH}_2\text{OZ}$  ( $Z$ は水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。) を示す。) 又はフェニル基を示し、 $\text{Y}_1$ ないし $\text{Y}_4$ はそれぞれ水素又は $-\text{CH}_2-$

$\text{OZ}$  ( $Z$ は水素又は炭素数1から6までのアルキル基を示す。) を示す。]

メチロールメラミン系化合物としては、例えば、ヘキサメチロールメラミン及びアルキル化ヘキサメチロールメラミン、部分メチロール化メラミン及びそのアルキル化体、テトラメチロールベンゾグアナミン及びアルキル化テトラメチロールベンゾグアナミン、部分メチロール化ベンゾグアナミン及びそのアルキル化体等があげられる。また、エポキシ系化合物としては、分子中に平均して1個以上のエポキシ基をもつ化合物の1種ないし数種の組み合わせからなるエポキシ化合物であり、例えば、グリシジルエーテルタイプとしては、 $n$ -ブチルグリシジルエーテル、2-エトキシヘキシルグリシジルエーテル、フェニルグリシジルエーテル、アリルグリシジルエーテル、エチレングリコールジグリシジルエーテル、プロピレングリコールジグリシジルエーテル、ネオペンチルグリコールジグリシジルエーテル、グリセロールポリグリシジルエーテル、ソルビトールポリグリシジルエーテル等があげられ、グリシジルエステルタイプとしては、アジピン酸ジグリシジルエステル、オーフタル酸ジグリシジルエステル等があげられ、脂環式エポキシタイプとしては、3, 4-エポキシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシクロヘキサン)カルボキシレート、3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキサン)カルボキシレート、ビス(3, 4-エポキシ-6-メチルシクロヘキシルメチル)アジペート、ジシクロペントジエンオキサイド、ビス(2, 3-エポキシシクロペンチル)エーテル等があげられる。

【0024】また、熱硬化剤として、メチロールメラミン系化合物及びエポキシ系化合物を混合して用いる場合は、上記化合物を適宜組合させて用いればよい。

【0025】さらに、特性を低下させない範囲で、他の熱硬化剤、例えば、イソシアネート系、多官能不飽和化合物等を添加してもよい。

【0026】本発明における感光材料に、さらに、熱硬化を促進するための硬化助剤を添加することは、比較的低温でかつ短時間で硬化を終了させることができ、また、耐薬品性をさらに向上することができるので好ましい。

【0027】ここに、硬化助剤としては、保存安定性が良好で充分な熱硬化性を有するものであれば特に限定するものではなく、例えば、潜在性熱酸発生剤、潜在性光酸発生剤、多価カルボン酸無水物、多価カルボン酸、イミダゾール化合物等があげられる。

【0028】熱酸発生剤としては、例えば、有機ハロゲン化合物、オニウム塩等があげられ、各々、有機ハロゲン化合物ではトリハロメチル基含有トリアジン化合物やオキサジアゾール化合物等があげられ、オニウム塩ではアリルジアゾニウム塩、(ジ)アリルヨードニウム塩、

(ジ、トリ) アリルスルホニウム塩等があげられる。

【0029】多価カルボン酸無水物としては、例えば、ポリアジビン酸無水物、ポリアゼライン酸無水物、ポリセバシン酸無水物、ポリ(エチルオクタデカン二酸)無水物等の脂肪族酸無水物があげられ、メチルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルヘキサヒドロ無水フタル酸、無水メチルハイミック酸、ヘキサヒドロ無水フタル酸、テトラヒドロ無水フタル酸、トリアルキルテトラヒドロ無水フタル酸、メチルシクロヘキセンジカルボン酸無水物等の脂環式酸無水物があげられ、無水フタル酸、無水トリフォリメリット酸、無水ピロメリット酸、ベンゾフェノントリカルボン酸無水物、ベンゾフェノンテトラカルボン酸無水物、エチレングリコールビストリメリテート、グリセロールトリストリメリテート等の芳香族酸無水物があげられ、無水ヘット酸、テトラブロモ無水フタル酸等のハロゲン系酸無水物があげられる。

【0030】多価カルボン酸としては、例えば、脂肪族酸無水物、脂環式酸無水物、芳香族酸無水物、ハロゲン系酸無水物の加水分解物、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ブタンテトラカルボン酸、マレイン酸、マロン酸、イタコン酸、1, 2, 4-シクロヘキサントリカルボン酸、シクロペンタンテトラカルボン酸、1, 4, 5, 8-ナフタレンテトラカルボン酸等があげられる。

【0031】イミダゾール化合物としては、例えば、2-メチルイミダゾール、2-エチル-4-メチルイミダゾール、2-ウンデシルイミダゾール、2-ヘプタデシリミダゾール、2-フェニルイミダゾール、1-ベンジル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-エチル-4-メチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシルイミダゾール、1-シアノエチル-2-ウンデシリミダゾリウム・トリメリテート、2-メチルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2-フェニルイミダゾリウム・イソシアヌレート、2, 4-ジアミノ-6-

[2-メチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-エチルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2, 4-ジアミノ-6-[2-ウンデシルイミダゾリル-(1)]-エチル-S-トリアジン、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、1-シアノエチル-2-フェニル-4, 5-ジ(シアノエトキシメチル)イミダゾール等があげられる。

【0032】本発明の感光材料の基本構成材料は上記のアルカリ可溶性樹脂、感光剤及び熱硬化剤からなり、アルカリ可溶性樹脂及びその組み合わせに特徴がある。

【0033】本発明の感光材料において樹脂と感光剤及び熱硬化剤との組成比は特性を維持できる範囲内であれば特に限定するものではない。例えば、感光剤は樹脂に対して10~30重量%、熱硬化剤は全固形分に対して

5~30重量%、硬化助剤は熱硬化剤に対して0.1~40重量%が良好で要求機能に合わせ種々の組成比に調整することができる。また、この範囲内においては、密着性、透明性、感度、解像度、レンズ形成能が良好な安定した特性を示す。

【0034】本発明の感光材料は、樹脂、感光剤、熱硬化剤及び必要であれば硬化助剤等の全固形分が10~40重量部になるように適当な溶媒に溶解して得られる。溶媒としては、例えば、エチレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、プロピレングリコールモノアルキルエーテル及びそのアセテート類、ジエチレングリコールモノ又はジアルキルエーテル類、プロピオン酸アルキル及びそのアルコキシ類、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン、シクロヘキサン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸ブチル等の酢酸エステル類、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素類、乳酸エチル、ジアセトンアルコール、ジメチルアセトアミド、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドン等があげられる。これらの溶媒は単独又は2種以上混合して用いることができる。また、必要に応じて、塗布性を改良するために、ノニオン系、フッ素系、シリコン系等の界面活性剤を添加してもよい。さらに、必要があれば他の相溶性のある添加物を配合してもよい。

【0035】本発明の感光材料は、紫外線、遠紫外線、電子線、X線等を用いてレジストパターンを形成することができ、本発明に従って形成された集光レンズは屈折率が大きく、透明性、耐熱性、耐溶剤性に優れている。

【0036】本発明の感光材料を用いてレジストパターンを形成する際の使用法には特に限定するものではなく慣用の方法が使用できる。例えば、集積回路を製造する時のプロセスである塗布、ベーク、露光、現像等の一連の操作を用いることができる。また、レンズパターンはレジストパターン形成後加熱処理を行うことによって得られる。

【0037】まず、本発明の感光性材料(以下本溶液という)はアルカリ可溶性樹脂、感光剤、熱硬化剤及び必要であれば硬化助剤を溶媒に溶解し、精密濾過(例えば、0.2μm孔径程度のフィルター)によって微細な異物を除去することにより調製される。本溶液をシリコンウエハー等の基板上又は段差を有したシリコンウエハー上に例えばハードベークした中間膜上にスピンドルコートし、プレベークすることによって感光性樹脂膜が得られる。その後、縮小投影露光装置、プロキシミティーライナー、ミラープロジェクション、電子線露光装置、X線露光装置等にて露光を行い、現像、リンスすることによってレジストパターンが形成できる。現像液としては、水酸化ナトリウム、水酸化カリウム、炭酸ナトリウム、ケイ酸ナトリウム、メタケイ酸ナトリウム、アンモニア水等の無機アルカリ、エチルアミン、n-プロピルアミン等の第1アミン、ジエチルアミン、ジ-n-ブチ

ルアミン等の第2アミン、トリエチルアミン、メチルジエチルアミン等の第3アミン、ジメチルエタノールアミン、トリエタノールアミン等のアルコールアミン、テトラメチルアンモニウムヒドロキシド、テトラエチルアンモニウムヒドロキシド、コリン等の水溶液を使用することができる。さらに、上記アルカリ水溶液中にアルコール類、界面活性剤を適量添加して使用することができる。引き続いて、形成されたレジストパターン全面に、UV光で露光を行い透明性を付与した後、ホットプレート上又はコンベクションオーブン中にて100～180℃、好ましくは130～170℃の所定温度で、1～30分程度の所定時間加熱処理することによってマイクロレンズが形成される。このマイクロレンズの形状、曲率、形成温度等は該樹脂、感光剤、熱硬化剤、熱硬化助剤等の組成比を変えることで任意に選択することができる。

## 【0038】

【実施例】以下、実施例により本発明をさらに詳しく説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

## 【0039】合成例1

500mLの三口フラスコに、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド(大八化学工業製)19.35g、スチレン10.65g、開始剤として2,2'-アゾビス(イソブチロニトリル)(AIBN)0.67g及び溶媒としてジオキサン300mLを入れ、アルゴン雰囲気にした。この溶液を80℃に保ったオイルバスにつけ8時間攪拌した。反応溶液を大量のヘキサンにあけ、得られた樹脂をテトラヒドロフラン(THF)-ヘキサンで2回再沈精製した後真空乾燥し、一般式(1)に示される構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂を得た。共重合比は電位差滴定により樹脂中のフェノール基を定量したところ、マレイミド共重合比が51mol%であった。アルカリ可溶性樹脂の分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)のポリスチレン換算で測定した結果、15000であった。また、回収率は90%であった。

## 【0040】合成例2

500mLの三口フラスコに、N-(4-ヒドロキシフェニル)マレイミド(大八化学工業製)20.61g、メタクリル酸メチル10.39g、開始剤としてAIBN0.68g及び溶媒としてジオキサン300mLを入れ、アルゴン雰囲気にした。この溶液を80℃に保ったオイルバスにつけ8時間攪拌した。反応溶液を大量のヘキサンにあけ、得られた樹脂をテトラヒドロフラン(THF)-ヘキサンで2回再沈精製した後真空乾燥し、一般式(1)に示される構造単位を含有するアルカリ可溶性樹脂を得た。共重合比は電位差滴定により樹脂中のフェノール基を定量したところ、マレイミド共重合比が32mol%であった。アルカリ可溶性樹脂の分子量はゲルバーミエーションクロマトグラフィー(GPC)のポ

リスチレン換算で測定した結果、12000であった。また、回収率は83%であった。

## 【0041】実施例1

合成例1で得たアルカリ可溶性樹脂10g、2,3,4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1,2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル(トリエステル体)3.3g、ヘキサメトキシメチロールメラミン(サイメル(商標)303、三井サイアナミッド製)5.7g及びジエチレングリコールジメチルエーテル40gを混合溶解した後、0.2μmフィルターにて濾過を行い、感光材料を調製した。

【0042】この感光材料をまずシリコン基板上に回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレート上にてプリペークを行い、2.0μm厚の感光材料膜を作成した。その後、g線縮小投影露光装置(DSW-6300A、GCA製)にて露光し、0.52%濃度のテトラメチルアンモニウムヒドロキシド水溶液(TMAH)で現像し、解像した最少のパターン寸法とその時の露光量を電子顕微鏡観察により測定したところ1.0μmのライン・アンド・スペース(L/S)が140mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で解像していた。

【0043】次に、得られた5μmL/SパターンをUV光(PLA-501、キャノン製)にて全面露光(LI=30)を行った後、150℃で10分間ホットプレート上にて加熱し、流動と硬化を同時に進行させレンズパターンを形成したところ良好なレンズパターンが形成できた。レンズパターン形成後、200℃で10分間再加熱処理を行いパターンの変形程度を電子顕微鏡で観察したところ、パターン形状に全く変化は見られなかつた。併せてレンズパターンの屈折率を測定したところ1.58であった。

【0044】また、石英基板上に感光材料を回転塗布し、90℃、90秒間ホットプレート上にてプリペークを行い、次にUV光(PLA-501、キャノン製)にて全面露光(LI=30)を行い、2.0μm厚の感光材料膜を作成した。この感光材料膜の透過率を分光光度計にて800nmから200nmまでの範囲で測定した結果、400nmにおける透過率は97%であり、400nm以上の波長にはまったく吸収が無かった。その後、ホットプレート上で150℃で10分間、200℃で1時間加熱し、再び分光光度計にて800nmから200nmまでの範囲の透過率を測定した結果、400nmにおける透過率は98%であり、400nm以上の波長にはまったく吸収が無かった。

【0045】さらに、耐溶剤性は水、イソプロピルアルコール(IPA)、キシレン、メチルエチルケトン(MEK)の各溶剤に5分間浸漬し表面状態を観察したところ全く変化は見られなかった。

## 【0046】実施例2

合成例1で得たアルカリ可溶性樹脂10g、2,3,4-

ートリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）3. 3 g、ソルビトールポリグリシルエーテル（EX-611（商標）、ナガセ化成工業製）5. 7 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル4. 2 gを混合溶解した後、0. 2 μmフィルターにて濾過を行い、感光材料を調製した。

【0047】この感光材料を用いて実施例1に従って評価した。0. 70%濃度のTMAH水溶液を用いて現像したところ19. 0 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で1. 0 μmL/Sが解像していた。レンズパターンは150℃で形成したところ良好なレンズパターンを形成できた。このレンズパターンは200℃での再加熱によってもパターン形状に全く変化は見られなかった。この時のレンズパターンの屈折率は1. 56であった。

【0048】また、感光材料膜のUV照射後の400 nmにおける透過率は97%、200℃加熱後の透過率は98%であり双方とも400 nm以上には全く吸収が無かった。

【0049】さらに、耐溶剤性は各溶剤とも全く変化は見られなかった。

#### 【0050】実施例3

実施例2の感光材料に、さらに、硬化助剤として2-メチルイミダゾールを0. 5 g添加して感光材料を調製した。

【0051】この感光材料を用いて実施例1に従って評価した。0. 71%濃度のTMAH水溶液を用いて現像したところ18. 0 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で1. 0 μmL/Sが解像していた。レンズパターンは150℃で形成したところ良好なレンズパターンを形成できた。このレンズパターンは200℃での再加熱によってもパターン形状に全く変化は見られなかった。この時のレンズパターンの屈折率は1. 57であった。

【0052】また、感光材料膜のUV照射後の400 nmにおける透過率は97%、200℃加熱後の透過率は98%であり双方とも400 nm以上には全く吸収が無かった。

【0053】さらに、耐溶剤性は各溶剤に加え、例えば、THFに浸漬した場合も全く変化は見られなかつた。

#### 【0054】実施例4

合成例2で得たアルカリ可溶性樹脂1. 0 g、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）2. 8 g、ヘキサメトキシメチロールメラミン（サイメル（商標）303、三井サイアナミッド製）3. 2 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル3. 5 gを混合溶解した後、0. 2 μmフィルターにて濾過を行い、感光材料を調製した。

【0055】この感光材料を用いて実施例1に従って評

価した。0. 47%濃度のTMAH水溶液を用いて現像したところ18. 0 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で1. 0 μmL/Sが解像していた。レンズパターンは150℃で形成したところ良好なレンズパターンを形成できた。このレンズパターンは200℃での再加熱によってもパターン形状に全く変化は見られなかった。この時のレンズパターンの屈折率は1. 56であった。

【0056】また、感光材料膜のUV照射後の400 nmにおける透過率は97%、200℃加熱後の透過率は98%であり双方とも400 nm以上には全く吸収が無かった。

【0057】さらに、耐溶剤性は各溶剤とも全く変化は生じなかった。

#### 【0058】実施例5

実施例1の感光剤を没食子酸メチル1, 2-ナフトキノンジアジド-5-スルホン酸エステル（3エステル体）に変更した以外は、実施例1と同様により感光材料を調製した。

【0059】この感光材料を用いて実施例1に従って評価した。0. 50%濃度のTMAH水溶液を用いて現像したところ15. 0 mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で1. 0 μmL/Sが解像していた。レンズパターンは150℃で形成したところ良好なレンズパターンを形成できた。このレンズパターンは200℃での再加熱によってもパターン形状に全く変化は見られなかった。この時のレンズパターンの屈折率は1. 58であった。

【0060】また、感光材料膜のUV照射後の400 nmにおける透過率は97%、200℃加熱後の透過率は98%であり双方とも400 nm以上には全く吸収が無かった。

【0061】さらに、耐溶剤性は各溶剤とも全く変化は生じなかった。

#### 【0062】比較例1

合成例1で合成したアルカリ可溶性樹脂について、熱硬化剤（ヘキサメトキシメチロールメラミン）を添加せずして実施例1と同様に感光材料溶液を調合し評価した。

【0063】いずれの樹脂もレンズ形成までは充分可能であったが、200℃で再加熱した際にパターンは流動し、レンズの形状を維持できなかった。

【0064】また、耐溶剤性においては、例えば、MEKに浸漬すると溶解した。

#### 【0065】比較例2

ポリメタクリル酸部分ベンジルエステル体（エステル化率80%、重量平均分子量6000（GPC測定値、ポリスチレン換算））を1. 0 g、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）2. 4 g、ヘキサメトキシメチロールメラミン1. 8 g及びジエチレングリコールジメチルエーテル3. 0 gを混合溶解した後、0. 2 μmフィルターにて濾過を行い、感光材料溶液を

調製した。

【0066】この感光材料を用いて実施例1に従って評価した。0.4%濃度TMAH水溶液で現像したところ、1.0μmのL/Sが300mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で解像していた。硬化条件は160℃/10分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。

【0067】また、感光材料膜のUV照射後の400nmにおける透過率は97%、200℃加熱後の透過率は96%であった。

【0068】しかしながら、耐溶剤性においては、例えば、MEKに浸漬すると表面荒れ及び0.2μmの膜減りが観察された。

#### 【0069】比較例3

ポリビニルフェノール（レジンM（商標）、重量平均分子量6000（GPC測定値、ポリスチレン換算）、丸善石油化学製）10g、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）2.4g、ヘキサメトキシメチロールメラミン1.8g及びジエチレングリコールジメチルエーテル30gを混合溶解した後、0.2μmフィルターにて濾過を行い、感光材料溶液を調製した。

【0070】この感光材料を用いて実施例1に従って評価した。0.8%濃度TMAH水溶液で現像したところ、1.0μmのL/Sが350mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で解像していた。硬化条件は160℃/10分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。

【0071】しかしながら、透明性に関しては、感光材料膜のUV照射後の400nmにおける透過率は95%であったが、200℃加熱後の透過率は26%に低下していた。

#### 【0072】比較例4

ビニルフェノールとメチルメタクリレートとの共重合体であるマルカリンカ-CMM（ビニルフェノール単位：\*

\* メチルメタクリレート単位=1:1（モル）、重量平均分子量9000g/mol、丸善石油化学製）300gをジオキサン1000gに溶解して得た溶液にヘキサメチルジシラザン55g及びトリエチルアミン2.8gを添加し90℃で48時間反応させたのち、反応液を減圧蒸留して溶液中のジオキサンを除去し、CMM樹脂の部分シリル化樹脂を得た。この樹脂10g、2, 3, 4-トリヒドロキシベンゾフェノンの1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステル（トリエステル体）2.4g、ヘキサメトキシメチロールメラミン1.8g及びジエチレングリコールジメチルエーテル30gを混合溶解した後、0.2μmフィルターにて濾過を行い、感光材料溶液を調製した。

【0073】この感光材料を用いて実施例1に従って評価した。2.38%濃度TMAH水溶液で現像したところ、1.0μmのL/Sが280mJ/cm<sup>2</sup>の露光量で解像していた。硬化条件は150℃/10分間（ホットプレート）で行うことができ、その際のレンズ形状も良好であった。

【0074】しかしながら、透明性に関しては、感光材料膜のUV照射後の400nmにおける透過率は95%であったが、200℃加熱後の透過率は92%に低下していた。

#### 【0075】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、一般式（1）で示される構造単位を含有する重合体からなるアルカリ可溶性樹脂、1, 2-ナフトキノンジアジドスルホン酸エステルからなる感光剤、熱硬化剤及び溶媒から構成される本発明の感光材料を用いると、高感度かつ高解像度なレジストパターンを作成でき、パターニング後の加熱処理により半球に近い形状のレンズを形成することができる。形成されたレンズは屈折率が大きく、可視光域での透明性、耐熱性、耐光性、耐溶剤性等に優れた特性を有しているため、カラー固体撮像素子、カラー液晶表示素子等のカラーフィルター上に形成されるマイクロ集光レンズ材料として好適である。